

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑬ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—19309

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
4/62

識別記号

庁内整理番号

7445—4 J

④ 公開 昭和58年(1983)2月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤ ポリオレフィンの製造法

④ 特 願 昭57—117875

④ 出 願 昭57(1982)7月8日

優先権主張 ③ 1981年7月9日 ③ 西ドイツ
(DE) ④ P3127133.2

⑦ 発 明 者 ウアルテル・カミンスキー
ドイツ連邦共和国ビンネブルク
・ブツシュウエーク52

⑦ 発 明 者 ハイニンツヒ・ヘーンゼン
ドイツ連邦共和国デリングスド
ルフ・ドルフストラーセ24

⑦ 発 明 者 リューデイゲル・ウォルト
ドイツ連邦共和国リューネブル
ク・アム・ガルゲンベルク21

⑦ 発 明 者 クラウス・キユールベル
ドイツ連邦共和国ハムブルク・
シュツツエンストラーセ26

④ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国フランクフル
ト・アム・マイン(番地無し)

④ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

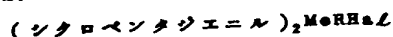
明 細 書

1 発明の名称 ポリオレフィンの製造法

2 特許請求の範囲

- 1 R が水素原子であるか又は $O_1 \sim O_{10}$ -アルキル基である式 OH_2CHR で示されるオレフィンを単独で又は混合物の形で、場合により $O_1 \sim O_{12}$ - α, ω -ジオレフィンとの混合物の形で、溶剤、液状単量体又は気相中で、 -50°C と 200°C との間の温度で、可溶性のハロゲン含有遷移金属化合物及びアルミノオキサンを使用して重合することによつてポリオレフィンを製造する方法にして、次の成分：

(a) 一般式



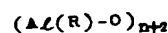
(式中 R はシクロペンタジエニル又は $O_1 \sim O_{10}$ -アルキル基又はハロゲン、特に塩素であり、Mo は遷移金属、特にジルコニウムであり、HaL はハロゲン、特に塩素である)

で示される遷移金属含有化合物

(b) 線状アルミノオキサンの一般式



及び環状アルミノオキサンの一般式



(式中 n は 4 から 20 までの数であり R はメチル-又はエチル基、殊にメチル基である)

を有するアルミノオキサン型のアルミニウム含有化合物

から成る触媒系の存在下で重合を行うことを特徴とする方法。

- 2 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドもしくはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド及びメチルアルミノオキサンから成る触媒の存在下で重合を行う、特許請求の範囲外 1 項記載の方法。

- 3 溶剤中で重合する場合、 10^{-3} mol/L から 10^{-1} mol/L までのアルミノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを 10 :

1 から $10^5 : 1$ までの原子の比で使用する、特許請求の範囲才1項又は才2項記載の方法。

4. エチレンの重合を、 10^{-4} mol/L から 10^{-2} mol/L までの遷移金属濃度で行う、特許請求の範囲才1項から才3項までのいずれかに記載の方法。

5. 不飽和エチレンを使用して触媒濃度を高めずに重合を行う、特許請求の範囲才1項から才4項までのいずれかに記載の方法。

6. 重合温度が 20°C と 120°C との間にある、特許請求の範囲才1項から才5項までのいずれかに記載の方法。

7. エチレンをプロピレンと共重合する、特許請求の範囲才1項から才6項までのいずれかに記載の方法。

8. エチレンを他の α -オレフィン、殊にブテン及びヘキセンと共重合する、特許請求の範囲才1項から才7項記載までのいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

られるが、ヘロゲン不含の遷移金属化合物の製造には費用がかかり、又、低い重合温度では重合活性が小さい。

そのほか、例えばビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロリドとRがアルキル-もしくはアリール-基である式



のオリゴマーのアルミニウム化合物とから成っていることあり得るオレフィン重合触媒が知られている(米国特許才3242099号明細書); なお上記アルミニウム化合物は、アルミニウムの炭化水素化合物例えばトリアルキルアルミニウムに水を加えることによつて製造される。

最後に、チタン、ジルコニウム又はバナジウムのシクロペンタジエニル化合物とアルミニウムアルキレン又は-アルキルヘロゲンイドとから成る触媒も知られている(ドイツ特許出願公告才1054461号明細書)。

本発明は一般に、新規なチーグラ-触媒系を使用してエチレン及び/又は他のオレフィンを重合する方法に関する。特に、ヘロゲン含有遷移金属化合物と酸素含有アルミニウムアルキル化合物とから成る可溶性のヘロゲン含有チーグラ-系を使用して -50°C から 200°C までの間の温度でポリエチレン及びエチレンと他の α -オレフィン例えばプロピレン、ブテンそしてヘキセンとの共重合体を製造する方法に関する。

遷移金属化合物と主族金属アルキレンとの組合せ、いわゆるチーグラ-触媒は、低圧でもエチレンを重合する能力があるということが1955年から知られている。更に、ビス(シクロペンタジエニル)チタン-もしくはジルコニアルキル及びアルミノオキサンから成るヘロゲン不含のチーグラ-触媒を使用することのような重合方法がドイツ特許出願公開才2608863号及び才2608333号明細書から知られている。

これらの触媒で既に実証に高い重合活性が得

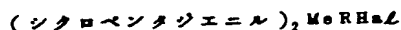
当該技術水準のこれらのすべての触媒系は、重合活性が小さいという欠点をもつ。

本発明では、容易に入手しうる(買いうる)遷移金属成分から出発するそして 40°C と 80°C との間の普通の重合温度で、相当するヘロゲン不含の系よりも高い重合活性を示すという才二の長所をもつ触媒を使用する方法を提案する。重合活性が非常に高いので、高級 α -オレフィンをポリエチレンマトリックスの中へすえ付けることもできる。他の可溶性の系では、このオレフィンを重合するのは困難である。塩化チタン、-アルミニウム及び/又は-マグネシウムが高濃度で使用される他のヘロゲン含有ジステムと比較して、提案する触媒は、下方へ 10^{-10} mol/L までの濃度で使用する遷移金属化合物のヘロゲンをほんの少し含むだけである。このために、重合装置の腐食が非常に減少する。そのほか、製造したポリオレフィンは、チーグラ-触媒を使用する今まで使用した方法によるポリオレフィンよりもヘロゲンが少ない。成分の薄

解度と生じる混合触媒の溶解度によつて、配量-及び加工工程が非常に簡単になる。

$R = H$ 又は $C_1 \sim C_{20}$ の式 OH_2CHR のオレフィン
を単独で又は、場合により $C_1 \sim C_{20}$ のジオレフィンとの混合物で重合することは、提案する方法では、次の成分から成る触媒を使用して行い：

1 一般式



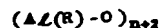
(式中 R はシクロペンタジエニル又は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基又はハロゲン、特に塩素であり、 Mo は遷移金属例えばチタン、特にジルコニウムであり、 aL はハロゲン、特に塩素である)

で示される遷移金属を含む化合物。

2 線状アルミノオキサンの一般式



及び環状アルミノオキサンの一般式



(式中 n は 4 から 20 までの整数であり、 R はメチル-又はエチル基、特にメチル基

である)

を有するアルミノオキサン類の、アルミニウムを含む化合物。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジタロリドもしくはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノタロリド及びメチルアルミノオキサンから成る触媒系の存在下で重合が行われるように行いのが好ましい。

溶剤中で重合する場合、 10^{-8} mol/L から 10^{-1} mol/L までのアルミノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを 10 : 1 から 10^3 : 1 までの原子の比で使用するのが有利である。重合温度は 20 °C と 120 °C との間であるのが好ましい。

製造すべきポリエチレンの密度を目指すように調節するためには、エチレンの重合を、10重量%までの少量のやや長鎖の α -オレフィン又は混合物(例えばブテン-1、プロペン、ヘキセン-1)の存在下で行いのが合目的的である。このようにして、今までエネルギーを消費

する高圧法で得られたような特性をもつポリエチレンを製造することができる。

更に、提案する触媒系では、プロペン単位が統計的にアタクタク形に組込まれる任意の組成のエチレンとプロペンとから成る共重合体を製造することができる。

驚くべきことにこの触媒系は、溶剤中、液状単量体中又は気相中での重合に適する。生じた重合体の平均分子量は、水素添加によつてそして/または温度を変えることによつて調節することができる。温度を低くすると分子量は大きくなり、温度を高くすると分子量は小さくなる。

更に、他の長所は、触媒成分がたやすく手に入るということである。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジタロリドは買うことができる。それから一工程の反応で、相当するモノアルキルモノタロリド化合物を製造することもできる。

ハロゲン不含の触媒系を使用する重合と比較して、提案するハロゲン含有触媒では、明らか

により高い活性が得られる。ハロゲン不含の重金屬成分ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルから相当するジハロゲンニドに置き換える場合、活性の増加は、少なくとも約30%である。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジハロゲンニド又はビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノアルキルモノハロゲンニドを使用する場合には、類似のチタン化合物を使用する場合よりも、取るに足るほど良い活性が見い出されたということも驚くべきことである。実験に重要な70 °Cの重合温度(この温度でビス(シクロペンタジエニル)チタン化合物はもう分解するので使用することができない)で本発明による方法ではジルコニウム化合物によつて、触媒成分としての相当するチタン化合物を使用して20 °Cの温度で得られるような係数10以上の活性が得られる。しかし同じ重合温度又は比較しうる低い重合温度でも、本発明のジルコニウム触媒の活性は、相当するチタン化合物を

重金属成分として含む触媒の活性よりも高い。この活性の改善は、当該技術水準によつて(ドイツ特許出願公告第1065616号明細書から)触媒系例えば $ZrO_2/AlEt_3O_2$ 又はビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド $/Al(OR)_3$ が、ジルコニウム化合物を類似のチタン化合物に代えた相当する系よりも大きさの小さい重合活性を示すということが知られていたのをなおさら驚異である。

本発明による方法によつて得られる高い活性の為に、重金属成分の選択のほか特定のアルミノオキサンを助触媒として使用することも重要である。かなり長鎖のオリゴマーのアルミノオキサンを使用するのが有利である。例えばトリメチルアルミニウムに水を加えると——米特許第242099号明細書に記載されているように——重金属成分と協力して高活性の触媒系を生じないアルミノオキサンが得られる。

特に活性なメチルアルミノオキサンは、硫酸銅五水化物の水和水によつてトリメチルアルミニ

ウムをトルエン中で注意深く加水分解することにより製造することができる。溶液を放置すると、かなり長鎖の線状及び環状の、特に活性なアルミノオキサンが生じる。

正にこのようにして製造した6以上の高い重合度のメチルアルミノオキサンだけが、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物と協力して、 10^{-4} mol/L以下の遷移金属濃度でも、高い重合活性を生じる；それは又、類似の重金属化合物例えば相当するチタン化合物と一緒に、活性を飛躍的に増加する。

更に、この触媒系は、成分の安定性のために、必ずしも純粋でないエチレンも重合する能力があるので、異種成分をエチレンから除くための費用のかかる精製工程を廃することができる。

以下、例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

例 1

メチルアルミノオキサンの製造

37.5 g (0.15 mol) の $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.75

mol の H_2O に相当する) を 250 ㏄ のトルエンに溶解させ、50 ㏄ (0.52 mol) のトリメチルアルミニウムを加え、20℃で反応させた。24時間の反応時間の後に、約0.9 molのメタンが発生した。次に、溶液を固体の硫酸銅から分別した。トルエンを除くと、14.5 g (過剰の50%) のメチルアルミノオキサンが得られた。ベンゼンで凝固点降下法によつて測定した分子量は850、平均のオリゴマー化度は14.7であつた。

触媒の製造及び重合

1 L のガラスのオートクレーブに、十分に加熱し且つアルゴンで洗つた後に、530 ㏄ のトルエンを入れ、+90℃で循環にした。次に300 ㏄ (5.0 mmol のアルミニウム単位) のメチルアルミノオキサンを加えた。短時間(1分間)撹拌した後、 $(O_2H_5)_2ZrO_2$ のトルエン溶液 0.1 ㏄ ($3.33 \cdot 10^{-3}$ mol) を加え、更に1分後、エチレンを8 bar の圧力になるまで圧入した。透明な反応液は、生じたポリエチレンのためにますます粘着性になつたので、投入を20分後に、n-ブタノールを加えることによつて中止した。n-ブタノールを加えると、触媒が直ちに分解したほか、生じたポリエチレンが析出した。次に、重合体を回収し、数回メタノールで洗い、乾燥させた。収量は13.6 g になつた。平均分子量は粘度測定によつて91000と測定された。それから $1.7 \cdot 10^4$ g PE/g Zr h bar の活性が達成される。これは、 $1.2 \cdot 10^4$ g PE/g Zr h bar の比較しうるヘロゲン不含の系よりも30%ほど高い。

例 2

例1と同様に行なつたが、変更して $3.4 \cdot 10^{-7}$ mol の $(O_2H_5)_2TiO_2$ 、295 ㏄ (4.1 mmol) のアルミノオキサンを使用し、20℃で重合した。収量は0.5時間後に5.7 g になり、平均分子量は100000以上になつた。これは90000 g PE/g Ti h bar の活性に相当する。

例 3

例1と同様に行なつた。変更した点は、3.33

10^{-4} mol の $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{OH})_2$ 0.1 及び 5.2 mol のアルミノオキサンを使用したことである。70℃で10時間の重合時間の後、 $0.8 \cdot 10^4 \frac{\text{g}}{\text{g Zr h}}$ の重合活性が得られた。

例 4

例1と同様に行なつたが、わずか100ccのトルエンにアルミノオキサンを溶解させた。短時間(3分間)攪拌した後、 $1.66 \cdot 10^{-4}$ mol の $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrO}_2$ のトルエン溶液を加え、更に3分間後にプロペンを、オートクレーブの全液体量が330ccになるまで圧入した。次に、プロペンの重合を、攪拌しながら更に44時間20℃で続けた。その際反応液はますます粘着性になった。次に、過剰のプロペンを吹出し、少量のメタノールを加えて触媒を分解し、残っていた粘りような相に約400ccの石油エーテルを加えた。次に遠心分離した。溶剤を除き、残ったアタタックポリプロピレンを乾燥させた。収量は105gになった。平均分子量は粘度測定によつて5000と測定された。

少量のメタノールを加えて中止した。例4に記載したのと同様に反応の後処理を行なつた。収量は、ガラスのように透明なアタタックポリヘキセン8.4gであつた。

例 7

例1から例6までと同様に、エチレン/ヘキセン-共重合体を製造すべく、190ccのトルエンと10ccのヘキセン-1とを入れ、60℃の実験温度で恒温にした。次に、例1により製造した200cc(3.4 mmolのアルミニウム単位)のメチルアルミノオキサンを加えた。約5分間の短い攪拌時間の後、 $8.0 \cdot 10^{-4}$ mol の $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrO}_2$ のトルエン溶液0.5ccをビベットで加え、次いでエタンを8.5 barの圧力になるまで圧入した。25分間の重合時間の後、オートクレーブが重合体で一杯になつたので、エタノールを加えて触媒を分離しなければならなかつた。活性は、9.2gの収量の場合に $4 \cdot 10^5$ g重合体/g Zr h bar になつた。密度は 0.941 g/cm^3 と測定された。

例 5

例1と同様に行なつたが、エチレンをブテン-1と60℃で共重合するように変更した。その上更に5.6gのブテン-1を圧力ビuretteで加え、その後間もなくエチレンを8.5 barの圧力になるまで圧入した。2分後に、無色の共重合体が析出した。収量は6.5gになつた。共重合体の密度は、純粋のポリエチレンが0.96であるのに対してわずか 0.947 g/cm^3 であつた。

例 6

例1から例5までに記載した前記取扱つたガラスのオートクレーブに50ccのトルエンを入れ、+20℃の実験温度で恒温にした。次に、例1により製造した130cc(2.2 mmolのアルミニウム単位)のメチルアルミノオキサンを加えた。短時間(3分間)攪拌した後、 $6.66 \cdot 10^{-7}$ mol の $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrO}_2$ のトルエン溶液を加え、次に、50ccのヘキセン-1をビベットで加えた。攪拌時間が150時間になつてから重合を、

例 8 (比較例)

例1の場合と同様に準備を行なつた。250ccの25℃に保つたトルエンへ $0.5 \cdot 10^{-3}$ mol のトリメチルアルミニウムを加え、25分間で $0.4 \cdot 10^{-3}$ mol の水を攪拌しながら滴下した。更に5分間反応時間が経過した後、この溶液に $0.5 \cdot 10^{-7}$ mol の $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiO}_2$ を加え、エチレンを8 barまで圧入し、1時間重合した。次に重合体を採取し、数回メタノールで洗いそして乾燥させた。アルミノオキサンの平均オリゴマー化度は3ないし5になつた。収量は4.9gになつた。これは28000gポリエチレン/g Ti h barの活性に相当する。

例 9 (比較例)

例8におけると同様に行なつたが、二塩化物の代りに $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2(\text{OH})_2$ を使用した。収量は、1時間の反応時間の後2.6gになつた。これは15000gポリエチレン/g Ti h barの活性に相当する。

例 10 (比較例)

例 8 と同様に行なつた。トルエンの量を 550
cc に変え、反応温度を 70℃ に変え、遷移金属
化合物として 0.33 mol の $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ を使
用した。触媒の活性は 59 g 000 g ポリエチ
レン/g Zr h bar にまつた。

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史

